(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号

特開平6－116734

(43)公開日　平成６年(1994)４月26日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ２３Ｃ　18/36				
28/00		Ａ		
Ｃ２５Ｄ　13/20		Ａ		

審査請求　未請求　請求項の数１(全　５　頁)

(21)出願番号　特願平4－264431

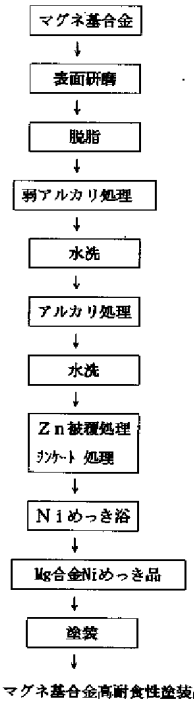
(22)出願日　平成４年(1992)10月２日

(71)出願人　000006183
三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　大原　宗治
埼玉県上尾市大字原市1333番地の２　三井金属鉱業株式会社総合研究所内
(72)発明者　土橋　誠
埼玉県上尾市大字原市1333番地の２　三井金属鉱業株式会社総合研究所内
(72)発明者　鈴木　光夫
埼玉県上尾市大字原市1333番地の２　三井金属鉱業株式会社総合研究所内
(74)代理人　弁理士　光石　俊郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　マグネ基合金の高耐食性塗装方法

(57)【要約】
【構成】　マグネ基合金の表面に、無電解ニッケルめっきを施した皮膜を下地とし、上塗りとして塗装膜を設ける。
【効果】　本発明によれば、耐食性が良好でかつ密着性が良好な塗装膜を得るこどかできる。



【特許請求の範囲】
【請求項１】　有機酸ニッケル塩，次亜リン酸塩，ピロリン酸塩，リン酸及びアンモニアの他、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム，サッカリンナトリウム及びアリルスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少くとも一種を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬し、マグネ基合金の表面に無電解ニッケルめっきを施し、その後塗装することを特徴とするマグネ基合金の高耐食性塗装方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明はマグネシウム合金（マグネ基合金）の高耐食性塗装方法に関し、特に耐食性が良好でかつ密着性が良好な塗装被膜を得るように工夫したものである。
【０００２】
【従来の技術】マグネシウムは非常に卑な金属であり、めっき前処理を行った場合にも化学的活性度が強くすぐに酸化皮膜を生成するため取扱いが大変に困難である。このようなマグネシウム合金へのめっき処理方法の一例を次に示す。先づ表面の脱脂を行った後、リン酸，クロム酸等で酸洗浄を行った後、酸性あるいはアルカリ性の活性化処理をし、次いでＺｎ含浸コーティング，Ｃｕめっきをした後、所望のニッケル，カドミウム，すず，クローム，銀等のめっきを施し、その後塗装を施すようにしている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】従来技術においては、耐食試験の塩水噴霧試験（ＳＳＴ）において塗膜にクロスカットを入れた場合に、素地のマグネシウムが直接塩水と接触し、非常に大きな孔食が発生し、塗膜部分の健全性が保たれても、クロスカット部分は問題が残っていた。また耐食性を確保する為には、塗装系もプライマー処理、下塗、及び上塗と合計１００μｍに近い膜厚を必要としている。
【０００４】本発明は以上述べた事情に鑑み、クロスカットを入れた場合においても、耐食性が良好で、かつ密着性が良好なマグネ基合金の高耐食性塗装方法を提供することを目的とする。
【０００５】
【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明に係るマグネ基合金のめっき方法は、有機酸ニッケル塩，次亜リン酸塩，ピロリン酸塩，リン酸及びアンモニアの他、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム，サッカリンナトリウム及びアリルスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少くとも一種を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬し、マグネ基合金の表面に無電解ニッケルめっきを施し、その後塗装することを特徴とする。
【０００６】すなわち、本発明によれば、マグネ基合金に対して直接無電解Niめっきを施した皮膜を下地として上塗りとして塗膜を設けることにより、下地無電解Niめっき皮膜の硬さと微密さと上塗の塗料の２層被膜となり、非常に高い相乗効果を得る事ができ、従来に較べて薄い皮膜厚さで高耐食性を得ることが可能となる。
【０００７】以下、本発明の内容を詳細に説明する。ここで本発明でマグネ基合金とは、ＪＩＳに規定されているＭＣ１～ＭＣ８を対象とした合金を云う。本発明に係るマグネ基合金のめっき処理方法に係る前処理方法，引き続いて行うめっき処理方法及び塗装方法の好適なフローチャートを図１に示す。同図に示すようにマグネ基合金の表面を研磨した後、その表面を脱脂し、次いでピロリン酸塩を主成分とする前処理液で弱アルカリ洗浄を行う。次いで、水洗をした後、アルカリ処理をし、水洗を行う。次に下地としてＺｎ被覆処理（ジンケート処理）をした後、Ｎｉめっき処理を行いマグネ基合金にニッケルめっきを施したＮｉめっき品とし、その後塗装を施しマグネ基合金高耐食性塗装品を得る。
【０００８】以下、この処理工程について順を追って説明する。マグネシウム合金を通常の前処理方法として表面研磨及び脱脂を行う。これらの処理は従来行われている方法がそのまま利用でき、表面研磨はエメリー研磨，パフ研磨，ブラスト処理等が用いられる。脱脂は有機溶剤による方法，アルカリ脱脂，陰極電解脱脂等が使用可能であり表面状態に応じて組み合わして使用される。
【０００９】脱脂の後化学エッチングを行う。この化学エッチングに際してはピロりん酸塩を主成分とし、少量の界面活性剤を含むものである。その塩としてはナトリウム塩，カリウム塩，アンモニウム塩が好ましい。ピロりん酸塩の濃度は１０～５０ｇ／Ｌ、より好ましくは３０ｇ／Ｌとするのがよい。これはピロりん酸塩はマグネシウム合金中のマグネシウムと表面のマグネシウム酸化物を優先的に溶解させる作用を持ち、１０ｇ／Ｌ以下ではその作用が発揮されず５０ｇ／Ｌ以上では溶解量が多くなり表面が粗くなり、共に好ましくないからである。界面活性剤はアルカリ中で作用する一般に市販されているものが使用可能である。また、その添加量は0.０１～0.１重量％程度とするのが好ましい。処理温度は２５～６０℃、より好ましくは４０～５０℃の範囲とするのがよく、処理時間は１～５分、より好ましくは２～３分とするのがよい。上記温度範囲とするのは、２５℃以下ではその溶解力が低く６０℃以上では溶解量が多くなりその制御が困難となり、共に好ましくないからである。
尚、この浴への硫酸塩，硝酸塩，塩化物等の添加はエッチング作用を促進し表面状態を悪くするため好ましくない。
【００１０】エッチング処理後水洗した素材をアルカリ溶液で処理する。このアルカリ溶液として水酸化ナトリウム，水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が使用される。その濃度は１０～１００ｇ／Ｌ、より好ましくは３０～６０ｇ／Ｌの範囲とするのがよい。これは、アルカリ濃度が１０ｇ／Ｌ以下では亜鉛アルミニウム成

分への反応が十分ではなく、１００ｇ／Ｌ以上でもその反応が促進されることが無い上に取扱い上の問題が多くなるので共に好ましくないからである。処理温度は３０～８０℃とし、好ましくは４０～６０℃とするのがよい。これは、温度が３０℃以下ではアルカリ反応が弱く、８０℃以上では反応が過剰となり好ましくないからである。処理時間は１～１０分より好ましくは３～５分とするのがよい。アルカリ溶液で処理する場合にはマグネシウムは全く溶出することなく、合金中のアルミニウム，亜鉛成分が優先的に溶出するとともに表面に酸化物水酸化物となって皮膜を形成する。この状態ではマグネシウムはほとんどの金属の状態に保たれていることがＥＳＣＡ分析の結果確認されている。また亜鉛アルミニウムの酸化物水酸化物は合金中の存在形態に対応して網目状に生成する。

【００１１】アルカリ処理をした後水洗し亜鉛被覆処理を行う。このジンケート処理は、例えば硫酸亜鉛（$ZnSO_4$）、ピロリン酸ソーダ（$Na_2P_2O_7$）又はピロリン酸カリウム（$K_4P_2O_7$）、フッ化カリウム（ＫＦ）又はフッ化リチウム（ＬｉＦ）又はフッ化ナトリウム（ＮａＦ）、炭酸ソーダ（Na_2CO_3）等からなる浸漬液を用いて行う。

【００１２】このジンケート処理の後、十分に水洗を実施した後にニッケルめっきを施す。このニッケルめっき処理は、本発明者らが開発したもので、先に特願平２－８７５３７号（特開平３－２８７７７６号）として出願した。上記出願に係るニッケルめっき浴を用いることによって、ジンケート皮膜上に密着性の良い緻密でクラックの発生のない耐食性の良好な皮膜を得る事が可能となる。ここで通常の市販されている酸性の無電解めっき浴を用いてめっきを行うと、ジンケート皮膜がポーラスであるため、下地のマグネシウム合金と急激に反応を起こして非常に密着の悪い置換ニッケル皮膜が生成してしまい外観も耐食性も著しく悪い皮膜しか得られない。無電解ニッケルめっきは特開平３－２８７７７６号公報に示した条件で実施する（詳しくは後述する）。めっき時間は所望する皮膜の厚さに応じて調整することが可能である。

【００１３】上記マグネシウム合金に直接無電解Niめっきを実施する膜厚は、１～１５μｍであれば十分である。この無電解Niめっき処理は、マグネシウム合金に薄くて緻密で硬度の高いNiめっき皮膜を直接設ける事が可能であり、耐食性も良好であり、下地皮膜の条件を十分に満足している為である。また、後工程で電着塗装を実施する場合にアニオン系は、Mgが裸では使用しにくいが、Niめっきがあれば十分に使用可能となる。

【００１４】その後に施す塗装は、一般的に用いられる各種塗装系（エポキシ塗布、アクリル塗布、ポリウレタン塗布、アニオン電着、カチオン電着）で１０～３０μｍの塗膜を設けることにより従来法と同等以上の性能が確保できる。塗装方法は一般的に使用されている方法として、浸漬，塗布，静電塗装，粉体静電，カチオン電着，アニオン電着等のいずれの方法を用いる事も可能である。塗装後の焼付工程において、１７０～２００℃で加熱される事により下地の無電解Niめっき皮膜の密着性の一層の向上と、皮膜硬度の上昇により外部からの腐食因子の遮断性の向上が計れる。

【００１５】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を説明する。

（実施例１）マグネシウムダイカスト合金（JIS-MC-2）をピロリン酸カリウム３０g/Ｌ、５０℃１分間処理した後水洗し、NaOH３０g/Ｌ、６０℃２分処理し、水洗後ジンケート処理（ＷＣＭ法）を３分間処理した後、「表１」に示すめっき浴組成物を用いた無電解Niめっき浴で６０℃３０分間めっきし、５μｍの無電解Niめっき皮膜を得た。水洗後すばやく乾燥し、続いて、カチオン電着塗料（日本ペイント製Ｕ－５０）を用いて通常条件で電着し、１７５℃で３０分間焼付し、２０μｍの膜厚の塗装膜を得た。クロスカットを入れて、塩水噴霧試験を実施した所、２０００時間後もクロスカット部分の腐食は発生せず、２次密着性も良好であった。

【００１６】

【表１】

めっき浴組成物	酢酸Ni	0.1 mol/l
	次亜リン酸K	0.15mol/l
	ピロリン酸K	0.1 mol/l
	リン酸	0.05mol/l
	アンモニア	0.1 mol/l
	サッカリンＮａ	2g/l
	ｐＨ９，６５℃	１．５Ｈｒ

【００１７】（実施例２）(JIS-MC-6)合金に対して下地無電解Niめっきは実施例１と同様に行ない、めっき時間を６０分とし、めっき膜厚として１１μｍを得た。水洗後乾燥し、ウレタン変性アクリル樹脂塗料を用いて、静電塗装を施し１５０℃１５分焼付後１５μｍの膜厚を得た。クロスカットを入れ、SST 試験した所、２０００時間後もクロスカット部分に腐食は発生せず、２次密着性も良好であった。

【００１８】（実施例３）(JIS-MC-2)合金にDow7処理を実施後、ウレタン変性アクリル樹脂塗料を下塗りに３０μｍ実施し、同様に上塗りを２０μｍ実施した。その後クロスカットを入れSST 試験したところ、２０００時間後に、クロスカット部分両側３㎜にフクレが発生し、素材に、２００μｍになる孔食が発生していた。

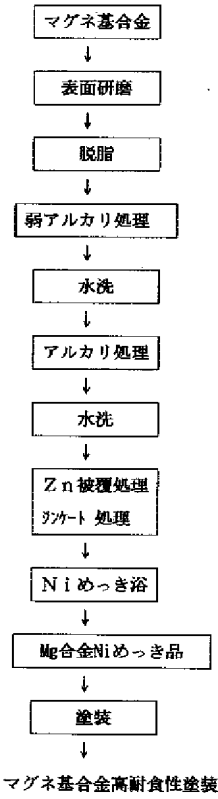
【００１９】

【発明の効果】以下実施例と共に述べたように、本発明においてはマグネシウム合金をフッ化物を使用する事無くアルカリ溶液で前処理することによりジンケート処理において非常に密着性の良好な皮膜が得られさらに本発明者らが開発した無電解ニッケルめっき浴を使用することによりシアン銅めっきを使用することなく緻密で割れの無いめっき皮膜を直接マグネシウム合金上に生成させ、その後塗装を施すことでクロスカットを入れた場合においても、耐食性が良好でかつ密着性の良好な塗装品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】マグネ基合金のめっき処理工程図である。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　高橋　進
埼玉県上尾市大字原市1333番地の２　三井
金属鉱業株式会社総合研究所内